

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-022722

(43)Date of publication of application : 21.01.1997

---

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

---

(21)Application number : 07-170844

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 06.07.1995

(72)Inventor : SUZUKI HITOSHI  
SHIMA NORIKO  
YONEI AYAKO  
ISHIGAKI KENICHI

---

### (54) ELECTROLYTIC SOLUTION FOR LITHIUM ION BATTERY

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolytic solution excellent in the affinity with a carbon electrode.

SOLUTION: An electrolytic solution concerned is for a battery consisting of a positive electrode, a negative electrode of carbonaceous material, and electrolyte, wherein the electrolytic solution is prepared by dissolving lithium salt (c) as solute in an organic solvent composed of 1-50mol% liquid state organic solvent (a) having a molecular weight of 108-220 and selected among esters, ethers, and carbonates having phenyl radicals and 99-50vol.% organic solvent (b) other than the first named (a).

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the lasting good electrolytic solution for lithium ion batteries.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electrochemistry element is constituted by a positive electrode, a negative electrode, the electrolytic solution, the separator, etc. In this, since it is the purpose that the electrolytic solution advances promptly electrochemical reaction on the front face of an electrode, the performance which moves ion smoothly is required. Since reactivity with the electrode used for selection of the electrolytic solution, the operating potential range, and operating temperature limits serve as an important requirement, generally the nonaqueous electrolyte is used for the lithium primary cell, the lithium ion battery, and the aluminium electrolytic condenser.

[0003] For example, it is reported that the cell performance of a lithium ion battery improves by using an organic solvent with high stability, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, since operating potential width of face is more than 3V and uses a lithium with very high activity (the 15 or "functional-material" vol. April issue, 48 pages (1995 annual publications)).

[0004] The organic solvents of the nonaqueous electrolyte for lithium ion batteries used conventionally are aliphatic carbonate, such as the aliphatic ether, such as dimethoxyethane, and propylene carbonate, gamma-butyrolactone, etc. Although the initial property is good, a problem is in a cycle property, and as for the electrolytic solution using the organic solvent of these aliphatic systems, the fall of cell capacity is seen on the occasion of long-term use. Adding furfurals is proposed in order to solve this trouble (JP,6-338346,A). An operation of these compounds protects an electrode front face by reacting with the activity dendrite generated by the negative-electrode side, and generating an organic thin film layer. However, since these compounds have the aldehyde group, they have possibility, such as decomposition and a polymerization. Moreover, in order to react with the dendrite generated electrochemically, there is a trouble that charge-and-discharge efficiency falls.

[0005]

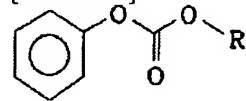
[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made in view of the aforementioned trouble, and aims at offer of the electrolytic solution for lithium ion batteries which raised the cycle property.

[0006]

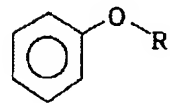
[Means for Solving the Problem] this invention is the electrolytic solution for cells which considers a positive electrode, the negative electrode which consists of carbonaceous material, and the electrolytic solution as basic composition. The liquefied organic solvent 1 chosen from the ester and ether with which (a) molecular weight is 108-220, and this electrolytic solution has the following formula (I), (II), or (III) the phenyl group shown, and carbonate - 30 capacity %, (b) Mixture [ of ethylene carbonate and diethyl carbonate ] 99 - 70 capacity % The 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium of a solute is dissolved in the organic solvent which consists of (however, the range of the capacity factor of ethylene carbonate and diethyl carbonate is 1:8 to 1:0.15) with the mol concentration of 0.5-2.0 mols/l. The electrolytic solution for lithium ion batteries is offered.

[0007]

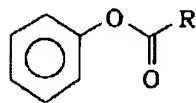
[Formula 2]



( I )



( II )



( III )

[0008] (The carbon number of R is the alkyl group of 1-4 among a formula.)

[0009] (Outline of invention)

The lithium ion battery lithium ion battery is considering a positive electrode, the negative electrode of carbonaceous material, and the electrolytic solution as basic composition. One example of the structure is shown in drawing 1 and drawing 2. drawing 1 and drawing 2 -- setting -- 1 -- for separator and 4, as for a lid and 6, a cell can and 5 are [ a positive electrode and 2 / the negative electrode of carbonaceous material, and 3 / a positive-electrode terminal and 7 ] insulators

[0010] Although not limited especially as a positive-electrode positive electrode, for example  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiS}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ , and  $\text{FeS}_2$  etc. -- metallic sulfide,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , and  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  and  $\text{MoO}_3$  etc. -- a metallic oxide --  $\text{Li}(1-x)\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}(1-x)\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}(1-x)\text{NiO}_2$ , and  $\text{Li}(1-x)\text{CoSn}_2\text{O}_2$  etc. -- alkali metal, especially a lithium content compound metallic oxide, etc. are mentioned

[0011] Although especially the carbonaceous material used as a negative electrode by the negative-electrode this invention is not limited, natural production carbonaceous material, such as what is obtained by carrying out the baking carbonization of an organic high molecular compound, a pitch, coal, the wood, etc., a thing obtained according to the vapor-phase-carbonization growth reaction of an organic substance, and a natural graphite, etc. can be illustrated.

[0012] (a) molecular weight the electrolytic-solution electrolytic solution from the above-mentioned formula (I) which has the phenyl group of 108-220, the ester to (II) Attain to (III), ether, and carbonate A kind, or the organic solvent 1 - 30 capacity % chosen two or more sorts, (b) Mixture [ of ethylene carbonate and diethyl carbonate ] 99 - 70 capacity % (however, the range of the capacity factor of ethylene carbonate and diethyl carbonate is 1:8 to 1:0.15.) It comes to dissolve a 6 fluoride phosphoric-acid ] lithium in the becoming organic solvent as a solute.

[0013] (a) Organic solvent : the molecular weight which has this phenyl group is mentioned as an organic compound (a) of 108-220 for ester, such as ether; (a3) phenyl acetate, such as carbonate; (a2) anisoles, such as methylphenyl (a1) carbonate, ethyl phenyl carbonate, propyl phenyl carbonate, and buthylphenyl carbonate, and a phenetole, a propionic-acid phenyl, and a butanoic acid phenyl. The organic solvent which has these phenyl groups is independent, or two or more sorts are mixed and it is used. 1 - 30 capacity [ of the capacity sum of a solvent with other organic solvents (b) which the liquefied organic solvent (a) which has this phenyl group mentions later ] % -- 4.5 - 20 capacity % comes out comparatively preferably, and it is used The rate for which it accounts in a solvent cannot expect improvement in a cycle property under by 1 capacity %. If it uses exceeding 30 capacity %, electrical conductivity will fall.

[0014] (b) The mixed rate of ethylene carbonate, the mixed-solvent ethylene carbonate of diethyl carbonate, and diethyl carbonate is eight to diethyl carbonate 0.15 capacity to ethylene carbonate 1 capacity. Electrical conductivity becomes being this range with the electrolytic solution with a good cycle property highly. this -- a mixing ratio -- ethylene carbonate -- an organic solvent -- [ -- (-- a --) -- + -- (-- b --) -- ] -- inside -- ten - 80 -- capacity -- % -- diethyl carbonate -- an organic solvent -- [ -- (-- a --) -- + -- (-- b --) -- ] -- inside -- ten - 60 -- capacity -- % -- the range -- suitable -- choosing -- having .

[0015] (c) The lithium salt of the electrolyte dissolved in the organic solvent of an electrolyte component (a) and a component (b) is a 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium. The mol concentration of the (Electrolyte c) 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium in the electrolytic solution is 0.5-2.0 mols/l.

[0016] Other materials: When assembling a lithium ion battery, a separator is mentioned further. As a separator, textile fabrics, a nonwoven fabric, a glass cloth, a synthetic-resin fine porous membrane, etc. are mentioned. Furthermore, if it requires, a cell is constituted using parts, such as a charge collector, a terminal, and an electric insulating plate. As structure of a cell, the gestalt of a positive-electrode, negative-electrode, paper type cell [ that used the separator as the monolayer or the double layer when requiring further ], laminating type cell or positive-electrode, negative-electrode, and cylinder [ around which the separator was wound in the shape of a roll when requiring further ]-like cell etc. is mentioned.

[0017]

[Example] An example is given to below and this invention is explained to it still more concretely.

Under example 1 dryness argon atmosphere, 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) which fully dried was melted to the mixed solvent which consists of (ethylene carbonate EC) 627g (475 cc), diethyl carbonate (DEC) 463g (475 cc), and methylphenyl carbonate (MPhC) 57g (50 cc), and the electrolytic solution which set the whole quantity to 1000 cc was prepared.

[0018] The 25-degree C electrical conductivity of this thing was 7.8 mS/cm. Using the coin cell constituted by the separator made from the sheet-like electrode which applied NG-7 (natural-graphite powder, the Kansai thermochemistry company make, tradename), a cobalt acid lithium, and polypropylene, 50 charge and discharge tests (0.2mA constant current) were performed, and cycle change and charge-and-discharge efficiency (service capacity / charge capacity) of the charge capacity from carbonaceous material were measured. A result is shown in drawing 3 and drawing 4.

[0019] In example 2 example 1 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) for the electrolytic solution EC627g (475 cc), It melts to the mixed solvent which consists of DEC463g (475 cc) and MPhC57g (50 cc). From what set the whole quantity to 1000 cc, 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) EC627g (475 cc), It melted to the mixed solvent which consists of DEC463g (475 cc) and anisole (MOB) 50g (50 cc), and same operation was performed except having changed into what set the whole quantity to 1000 cc. A result is shown in drawing 3 and drawing 4. In addition, the electrical conductivity in 25 degrees C of the electrolytic solution was 8.0 mS/cm.

[0020] In example 3 example 1 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) for the electrolytic solution EC627g (475 cc), It melts to the mixed solvent which consists of DEC463g (475 cc) and MPhC57g (50 cc). From what set the whole quantity to 1000 cc, 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) EC627g (475 cc), It melted to the mixed solvent which consists of DEC463g (475 cc) and propionic-acid phenyl (PhP) 53g (50 cc), and same operation was performed except having changed

into what set the whole quantity to 1000 cc. A result is shown in drawing 3 and drawing 4 . In addition, the electrical conductivity in 25 degrees C of the electrolytic solution was 7.8 mS/cm.

[0021] In example of comparison 1 example 1 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) for the electrolytic solution EC627g (475 cc), It melts to the mixed solvent which consists of DEC463g (475 cc) and MPhC57g (50 cc). From what set the whole quantity to 1000 cc, 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) was melted to the mixed solvent which consists of EC661g (500 cc) and DEC488g (500 cc), and same operation was performed except having changed into what set the whole quantity to 1000 cc. A result is shown in drawing 3 and drawing 4 .

[0022] In example 4 example 1, same operation was performed except having changed into what applied KS-44 (artificial-graphite powder, the product made from LONZA, tradename) from what applied NG-7 for the sheet-like electrode. A result is shown in drawing 5 and drawing 6 .

[0023] In example 5 example 4 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) for the electrolytic solution EC627g (475 cc), It melts to the mixed solvent which consists of DEC463g (475 cc) and MPhC57g (50 cc). From what set the whole quantity to 1000 cc, 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) EC627g (475 cc), It melted to the mixed solvent which consists of DEC463g (475 cc) and anisole (MOB) 50g (50 cc), and same operation was performed except having changed into what set the whole quantity to 1000 cc. A result is shown in drawing 5 and drawing 6 . The electrical conductivity of the electrolytic solution was 8.0 mS/cm.

[0024] In example 6 example 4 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) for the electrolytic solution EC627g (475 cc), It melts to the mixed solvent which consists of DEC463g (475 cc) and MPhC57g (50 cc). From what set the whole quantity to 1000 cc, 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) EC627g (475 cc), It melted to the mixed solvent which consists of DEC463g (475 cc) and propionic-acid phenyl (PhP) 53g (50 cc), and same operation was performed except having changed into what set the whole quantity to 1000 cc. A result is shown in drawing 5 and drawing 6 . The electrical conductivity of the electrolytic solution was 7.8 mS/cm.

[0025] In example of comparison 2 example 4 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) for the electrolytic solution EC627g (475 cc), It melts to the mixed solvent which consists of DEC463g (475 cc) and MPhC57g (50 cc). From what set the whole quantity to 1000 cc, 6 fluoride [ phosphoric-acid ] lithium 152g (one mol) was melted to the mixed solvent which consists of EC661g (500 cc) and DEC488g (500 cc), and same operation was performed except having changed into what set the whole quantity to 1000 cc. A result is shown in drawing 5 and drawing 6 .

[0026]

[Effect of the Invention] There is no decline in charge-and-discharge efficiency, and it is the nonaqueous electrolyte for lithium ion batteries which raised the cycle property, and can contribute to the miniaturization of the cell of a lithium ion, and highly efficient-ization.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平9-22722

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月21日

(51) IntCl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-170844

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月6日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 鈴木 仁

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 島 紀子

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 米井 綾子

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用電解液

(57) 【要約】

【構成】 正極、炭素質材料よりなる負極、及び電解液を基本構成とする電池用の電解液であって、該電解液が、(a) 分子量が108~220であって、該電解液が、フェニル基を有するエステル類、エーテル類、カーボネート類より選ばれた液状有機溶媒1~50モル%と、前記(a)以外の有機溶媒(b) 99~50容量%よりなる有機溶媒に、溶質としてリチウム塩(c)を溶解してなるものである、リチウムイオン電池用電解液。

【効果】 炭素電極との親和性に優れた非水系電解液である。

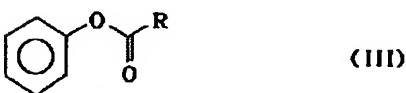
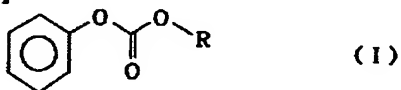
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、炭素質材料よりなる負極、及び電解液を基本構成とする電池用の電解液であって、該電解液が、

(a) 分子量が108～220であって、次式(I)、(II)または(III)で示されるフェニル基を有するエステル類、エーテル類、カーボネート類より選ばれた液状有機溶媒1～30容量%と、(b) エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物99～70容量% (但し、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの容量比は1:8～1:0.15の範囲である) よりなる有機溶媒に溶質の六フッ化リン酸リチウムが0.5～2.0モル/リットルのモル濃度で溶解されたものである、リチウムイオン電池用電解液。

## 【化1】



(式中、Rは炭素数が1～4のアルキル基である。)

【請求項2】 液状有機溶媒(a)が、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、アニソール、フェネトール、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、酪酸フェニルより選ばれた有機溶媒である請求項1記載のリチウムイオン電池用電解液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、持続性の良好なリチウムイオン電池用の電解液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電気化学素子は、正極、負電極、電解液、セパレーター等によって構成されている。この中で電解液は、電極表面での電気化学反応を速やかに進行させることが目的であるため、イオンの移動を円滑に行う性能が要求される。電解液の選択には、用いる電極との反応性、使用電位範囲、使用温度範囲が重要な必要条件となるため、例えばリチウム一次電池、リチウムイオン電池、アルミ電解コンデンサー等には非水系電解液が一般に用いられている。

【0003】 例えば、リチウムイオン電池は使用電位幅が3V以上であり、極めて活性の高いリチウムを用いる

2

ことから、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの安定性の高い有機溶媒を用いることによって、電池性能が向上することが報告されている(「機能材料」vol.15、4月号、48頁(1995年刊))。

【0004】 従来用いられているリチウムイオン電池用非水系電解液の有機溶媒はジメトキシエタン等の脂肪族エーテル、プロピレンカーボネート等の脂肪族カーボネート、γ-ブチロラクトン等である。これら脂肪族系の有機溶媒を用いた電解液は初期特性は良好であるが、サイクル特性に問題があり、長期使用に際して電池容量の低下が見られる。この問題点を解決するために、フルフルアル類を添加することが提案されている(特開平6-338346号)。これら化合物の作用は、負極側で生成する活性なデンドライトと反応し、有機薄膜層を生成することにより、電極表面を保護するものである。しかし、これら化合物はアルデヒド基を有しているため、分解、重合等の可能性がある。また、電気化学的に生成したデンドライトと反応するため、充放電効率が低下するという問題点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記問題点を鑑みてなされたものであり、サイクル特性を向上させたリチウムイオン電池用電解液の提供を目的とする。

## 【0006】

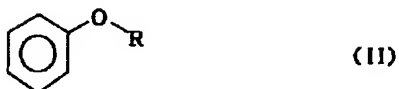
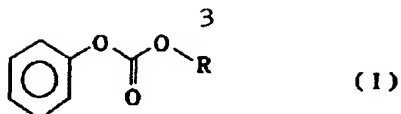
【課題を解決するための手段】 本発明は、正極、炭素質材料よりなる負極、及び電解液を基本構成とする電池用の電解液であって、該電解液が、(a) 分子量が108～220であって、次式(I)、(II)または(III)で示されるフェニル基を有するエステル類、エーテル類、カーボネート類より選ばれた液状有機溶媒1～30容量%と、(b) エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物99～70容量% (但し、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの容量比は1:8～1:0.15の範囲である) よりなる有機溶媒に溶質の六フッ化リン酸リチウムが0.5～2.0モル/リットルのモル濃度で溶解されたものである、リチウムイオン電池用電解液を提供するものである。

## 【0007】

## 【化2】

40

50



【0008】(式中、Rは炭素数が1～4のアルキル基である。)

【0009】(発明の概要)

リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は、正極、炭素質材料の負極、電解液を基本構成としている。図1と図2にその構造の1例を示す。図1、図2において、1は正電極、2は炭素質材料の負電極、3はセパレータ、4は電池缶、5は封口蓋、6は正極端子、7は絶縁体である。

【0010】正極

正極としては特に限定されるものではないが、例えば、 $TiS_2$ 、 $TiS_3$ 、 $MoS_2$ 、 $FeS_2$ 等の金属硫化物、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $MoO_3$ 等の金属酸化物、 $Li_{(1-x)}MnO_2$ 、 $Li_{(1-x)}CoO_2$ 、 $Li_{(1-x)}NiO_2$ 、 $Li_{(1-x)}Co_{0.7}Sn_{0.2}O_2$ 等のアルカリ金属特にリチウム含有複合金属酸化物等が挙げられる。

【0011】負極

本発明で負極として用いられる炭素質材料は特に限定されるものではないが、有機高分子化合物、ピッチ、石炭、木材等を焼成炭化して得られるもの、有機物質の気相炭化成長反応により得られるもの、天然黒鉛等の天然産出炭素質材料等を例示することができる。

【0012】電解液

電解液は、(a)分子量が108～220のフェニル基を有する前述の式(I)、(II)および(III)のエステル類、エーテル類、カーボネート類より一種または二種以上選ばれた有機溶媒1～30容量%と、(b)エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物99～70容量%(但し、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの容量比は1:8～1:0.15の範囲である。)よりなる有機溶媒に、溶質として六フッ化リン酸リチウムを溶解してなるものである。

【0013】(a)有機溶媒：かかるフェニル基を有する分子量が108～220の有機化合物(a)としては、(a<sub>1</sub>)メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネートなどのカーボネート類；(a<sub>2</sub>)アニソール、フェネトールなどのエーテル類；(a

4

3)酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、酪酸フェニルなどのエステル類などが挙げられる。これらフェニル基を有する有機溶媒は単独で、または二種以上混合して用いられる。このフェニル基を有する液状有機溶媒

(a)は、後述する他の有機溶媒(b)との溶媒の容量和の1～30容量%、好ましくは4.5～20容量%の割合で用いられる。溶媒中に占める割合が1容量%未満ではサイクル特性の向上が期待できない。30容量%を越えて用いると電気伝導度が低下する。

10 【0014】(b)エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合割合は、エチレンカーボネート1容量に対し、ジエチルカーボネート8～0.15容量である。この範囲であると電気伝導度が高く、かつ、サイクル特性の良好な電解液となる。かかる混合比は、エチレンカーボネートが有機溶媒〔(a)+(b)〕中の10～80容量%、ジエチルカーボネートが有機溶媒〔(a)+(b)〕中の10～60容量%の範囲で好適に選ばれる。

20 【0015】(c)電解質

成分(a)と成分(b)の有機溶媒に溶解される電解質のリチウム塩は六フッ化リン酸リチウムである。電解液中の電解質(c)六フッ化リン酸リチウムのモル濃度は、0.5～2.0モル/リットルである。

【0016】他の素材：リチウムイオン電池を組み立てる場合、更にセパレーターが挙げられる。セパレーターとしては織布、不織布、ガラス織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられる。更に要すれば、集電体、端子、絶縁板等の部品を用いて電池が構成される。電池の構造としては、正極、負極、更に要すればセパレーターを単層又は複層としたベーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極、更に要すればセパレーターをロール状に巻いた円筒状電池等の形態が挙げられる。

【0017】

【実施例】以下に、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行った六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をエチレンカーボネート(EC)627g(475cc)、ジエチルカーボネート(DEC)463g(475cc)、メチルフェニルカーボネート(MPhC)57g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとした電解液を調製した。

【0018】このものの25℃での電気伝導度は7.8mS/cmであった。NG-7(天然黒鉛粉末、関西熱化学社製、商品名)を塗布したシート状電極、コバルト酸リチウム、ポリプロピレン製セパレータによって構成されたコインセルを用いて、50回の充放電試験(0.2mA定電流)を行い、炭素質材料からの充電容量のサ



イクル変化および充放電効率(放電容量/充電容量)を測定した。結果を図3と図4に示す。

#### 【0019】実施例2

実施例1において、電解液を六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC627g(475cc)、DEC463g(475cc)、MPhC57g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものから、六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC627g(475cc)、DEC463g(475cc)、アニソール(MOB)50g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものに変更した以外は同様な操作を行った。結果を図3と図4に示す。なお、電解液の25℃における電気伝導度は8.0mS/cmであった。

#### 【0020】実施例3

実施例1において、電解液を六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC627g(475cc)、DEC463g(475cc)、MPhC57g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものから、六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC627g(475cc)、DEC463g(475cc)、プロピオン酸フェニル(PhP)53g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものに変更した以外は同様な操作を行った。結果を図3と図4に示す。なお、電解液の25℃における電気伝導度は7.8mS/cmであった。

#### 【0021】比較例1

実施例1において、電解液を六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC627g(475cc)、DEC463g(475cc)、MPhC57g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものから、六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC661g(500cc)、DEC488g(500cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものに変更した以外は同様な操作を行った。結果を図3と図4に示す。

#### 【0022】実施例4

実施例1において、シート状電極をNG-7を塗布したものから、KS-44(人造黒鉛粉末、LONZA社製、商品名)を塗布したものに変更した以外は同様な操作を行った。結果を図5と図6に示す。

#### 【0023】実施例5

実施例4において、電解液を六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC627g(475cc)、DEC463g(475cc)、MPhC57g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものから、六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC627g(475cc)、DEC463g(475cc)、アニソール(MOB)50g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccと

したものに変更した以外は同様な操作を行った。結果を図5と図6に示す。電解液の電気伝導度は8.0mS/cmであった。

#### 【0024】実施例6

実施例4において、電解液を六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC627g(475cc)、DEC463g(475cc)、MPhC57g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものから、六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC627g(475cc)、DEC463g(475cc)、プロピオン酸フェニル(PhP)53g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものに変更した以外は同様な操作を行った。結果を図5と図6に示す。電解液の電気伝導度は7.8mS/cmであった。

#### 【0025】比較例2

実施例4において、電解液を六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC627g(475cc)、DEC463g(475cc)、MPhC57g(50cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものから、六フッ化リン酸リチウム152g(1モル)をEC661g(500cc)、DEC488g(500cc)からなる混合溶媒に溶かし、全量を1000ccとしたものに変更した以外は同様な操作を行った。結果を図5と図6に示す。

#### 【0026】

【発明の効果】充放電効率の低下がなく、サイクル特性を向上させたリチウムイオン電池用非水系電解液であり、リチウムイオンの電池の小型化、高性能化に寄与することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】筒状リチウムイオン電池の一部を切り欠いた斜視図である。

【図2】コイン型リチウムイオン電池の一部を切り欠いた斜視図である。

【図3】負極に天然黒鉛を用いた場合の本発明の電解液と従来の電解液の充放電サイクル特性図である。

【図4】負極に天然黒鉛を用いた場合の本発明の電解液と従来の電解液の充放電効率特性図である。

【図5】負極に人造黒鉛を用いた場合の本発明の電解液と従来の電解液の充放電サイクル特性図である。

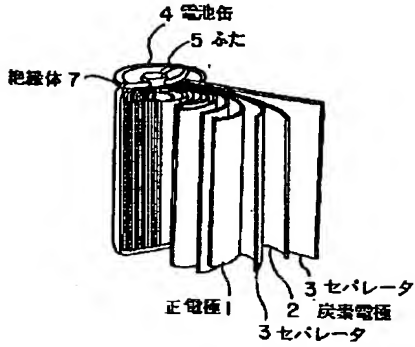
【図6】負極に人造黒鉛を用いた場合の本発明の電解液と従来の電解液の充放電効率特性図である。

#### 【符号の説明】

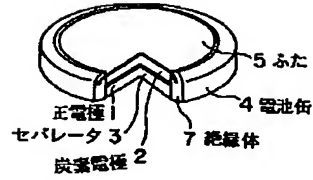
- 1 炭素電極
- 2 対極
- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 ふた
- 6 端子

7 絶縁体

【図1】

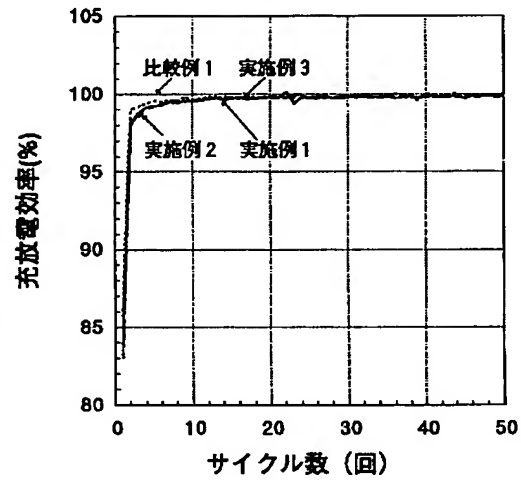


【図2】



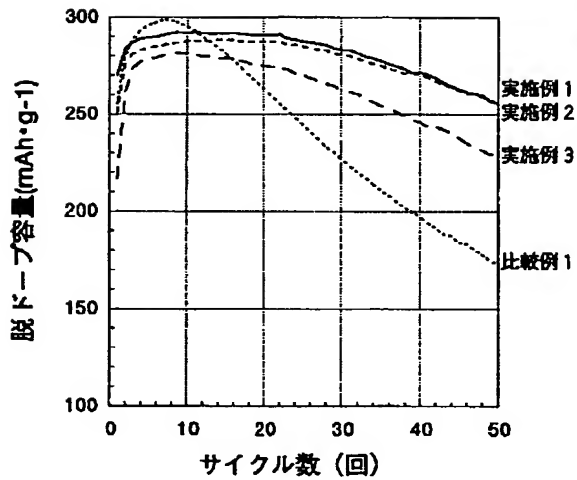
【図4】

図4



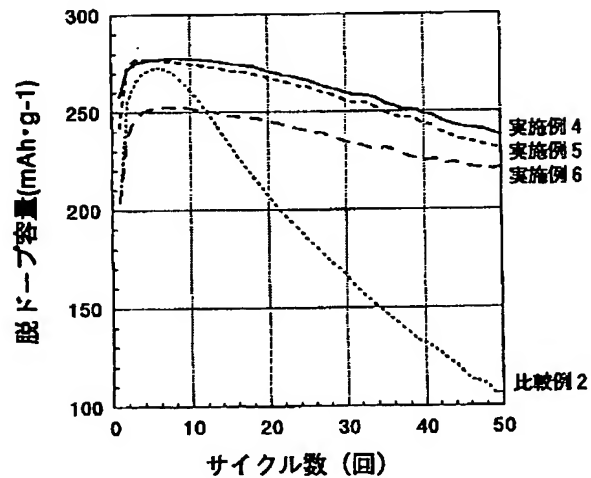
【図3】

図3



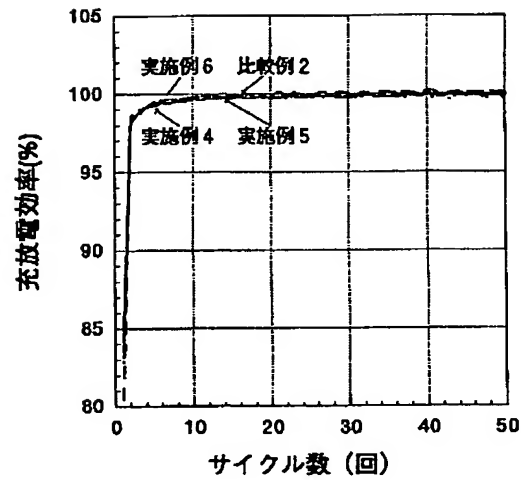
【図5】

図5



【図6】

図6



フロントページの続き

(72)発明者 石垣 憲一  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内